

С. МОКРУШИН.

Капиллярный метод определения диаметра молекул.

Все методы определения размеров молекул можно разделить на: 1) кинетические или динамические и 2) статические. Величина диаметра молекул, определенная на основании кинетической теории газов, зависит от кинетической энергии молекул¹⁾, так как мы измеряем, собственно, то расстояние на которое одна молекула может приблизиться к другой при столкновении. Чем больше живая сила молекулы тем больше она приближается к другой молекуле во время столкновения. Так диаметр молекул определенный Lenard²⁾ ионизационным методом меньше диаметра найденного из вязкости газа. Подвергая молекулы ударам электронов Lenard³⁾ нашел, что диаметр молекул быстро уменьшается по мере увеличения скорости электрона до величины порядка 10^{-12} см. т.-е. в десять тысяч раз меньше чем диаметр получаемый из вязкости газа.

Метод поверхностного натяжения (капиллярный метод) дает возможность определить величину диаметра молекул жидкости или газа без определения средней длины свободного пути т.-е. без столкновений. Естественно, что капиллярный метод должен быть отнесен к статическим методам подобно методу определения величины молекул из уравнения состояние van der Waals⁴⁾ где $\frac{6}{7} b$ является объемом действительно занятым молекулами, отсюда зная число Авогадро легко вычислить величину диаметра одной молекулы. Статические методы основываются на проявлении молекулярных сил притяжения, которые наблюдаются как только расстояние между молекулами будет меньше 10^{-7} см.⁵⁾. Следовательно мы можем считать величину 10^{-7} см. как наибольший радиус сферы действия одной молекулы на другую или как диаметр молекулы. Мы можем рассматривать поверхностный слой жидкости составленным из одного ряда молекул т.-е. толщина его равна толщине одной молекулы, как это следует из работ Lord Rayleigh⁶⁾,

1) Jäger—Handb. d. Phys. v. Winkelmann, Wärme, 761; 1906.

2) Тимирязев—Кинетическая теория материи, 161, 1923.

3) P. Lenard—„Ueber Kathodenstrahlen“ Nobel Vorlesung 1906, Berth.

4) Lewis—A. Syst. of Phys. Chem., Kinetic Theory, 13, 1921.

5) Langmuir—A. Syst. of Phys. Chem. by Lewis. Kinetic Theory, 462, 1921.

6) Lord Rayleigh—Nat. 42, 43; 1890.

который получал пленки масла на поверхности воды толщиной около 1.6×10^{-7} см. и Devaux¹⁾ получившим пленки из парафина, спермацета и сернистых металлов толщиной около диаметра молекул. В последнее время Langmuir²⁾ точно установил что поверхность ный слой жидкости имеет толщину одной молекулы. Исходя из вышеуказанных работ мы должны считать поверхностное натяжение силой притяжения молекул друг к другу. С другой стороны мы знаем, что скрытая теплота парообразования тратится на преодоление внутренней энергии (сил сцепления дисгрегацию по Clausius'у) и на совершение внешней работы газа³⁾. Отсюда скрытая теплота парообразования.

$$Q = \lambda_i + p(v_1 - v) \dots \dots \dots (1)$$

где λ_i — внутренняя скрытая теплота парообразования, p —давление пара, v —объем жидкости и v_1 — объем полученного пара; так как v —мало сравнительно с v_1 , при температуре далекой от критической, то можно уравнение (1) написать:

$$Q = \lambda_i + pv_1 \dots \dots \dots (2)$$

Выражая v_1 как объем граммолекулы и допуская применимость уравнения Клапейрона получим

$$Q = \lambda_i + RT \dots \dots \dots (3)$$

где R —газовая константа равная 1,987 cal. и T абсолютная температура парообразования. Допустим, что внутренняя скрытая теплота парообразования λ_i тратится на увеличение поверхностной энергии, так как при переходе жидкости в пар происходит увеличение свободной поверхности молекул. Отсюда следует уравнение:

$$Q = \gamma(S - S_0) + RT \dots \dots \dots (4)$$

где γ —поверхностное натяжение, S —поверхность молекул пара и S_0 —свободная поверхность жидкости. Так как S_0 —чрезвычайно мало по сравнению с S , мы можем написать:

$$Q = \gamma S + RT \dots \dots \dots (5)$$

отсюда

$$\gamma S = Q - RT \dots \dots \dots (6)$$

или выражая в C.G.S. имеем $\gamma S = 4.189 \times 10^7 (Q - RT)$ где 4.189×10^7 механический эквивалент тепла 1 cal. в erg'ax⁴⁾. Поверхность молекул пара $S = \pi d^2 N$ где N число Avogadro равное 68.5×10^{22} ⁵⁾. Отсюда диаметр молекулы легко вывести из уравнения:

¹⁾ Devaux—J. Phys. (4) 3, 450; 1904.

²⁾ Langmuir—J. Amer. Chem. Soc. 39, 1848, 1917.

³⁾ Graetz—Handb d. Phys. v. Winkelmann, Wärme, 1087. 1906.

⁴⁾ Landolt—Börnstein—Phys Chem. Tabellen, 1266. 1920.

⁵⁾ Perrin—A. Syst. of Phys. Chem. by Lewis Kinetic Theory 29, 1921.

$$d = \sqrt{\frac{4.189 \times 10^7}{\pi N}} \cdot \sqrt{\frac{Q - RT}{\gamma}} \dots (7)$$

обозначим $\sqrt{\frac{4.189 \times 10^7}{\pi N}}$ через K тогда имеем:

$$d = K \sqrt{\frac{Q - RT}{\gamma}} \dots (8)$$

где $K = 4.41 \times 10^{-9}$

Следующая таблица содержит несколько вычислений диаметров молекул по формуле (8) в сравнении с диаметрами из других методов.

ВЕЩЕСТВО.	Из ионизации газов Lenard.	Из вязкости га- зов Sutherland ¹⁾ .	Уравнение со- стояния van der Waals'a ²⁾ .	Коэффициент диффузии водных растворов The. Svedberg ³⁾ .	Кинетическая энергия и капил- ляр. постоянная Jäger ⁴⁾ .	Поверхност. на- тяжение и скры- тая теплота па- рообразования.
А з о т	1.00×10^{-8} см.	2.95	6.7	—	—	4.94
В о д о р о д	0.63	2.17	4.7	1.6	—	4.48
К л о р о д	—	6.1	6.1	4.6	—	4.6
В о д а	1.02	—	—	—	5.1	5.12
Х л о р	—	—	—	5.0	—	5.24
Б р о м	—	—	—	7.6	—	5.82

как видно из таблицы Jäger⁵⁾ определял величину диаметра молекулы исходя, также как и мы, из поверхностной энергии молекул, но последнюю он связывал не с скрытой теплотой парообразования, а с кинетической энергией молекул пара, полагая что каждая частичка жидкости при переходе в пар должна разделиться минимум на две, увеличение поверхности энергии равно кинетической энергии этих частиц—молекул. Диаметр полученный им для воды (5.1×10^{-8} ст.) совершенно совпадает с полученным нами (5.12×10^{-8} ст.).

Применяя правило Trouton'a, согласно которому $\frac{Q}{T} = \text{const}$ (~ 21)

¹⁾ Sutherland—Phil Mag. 19, 25, 1910.

²⁾ Lewis—A. Syst. of Phys. Chem. Kinetic Theory, 13, 1921.

³⁾ The. Svedberg—ZS. ph. ch. 67, 105, 1909.

⁴⁾ Jäger—Handb. d. Phys. v. Winkelmaun, Wärme, 767, 1906.

⁵⁾ Jäger—Loc. cit.

мы можем легко определить диаметр молекулы при температуре кипения преобразовав уравнение (8) в следующее:

$$d = K \sqrt{\frac{19T}{\gamma}} \quad \text{или полагая } K_1 = K \sqrt{19} \quad \text{имеем}$$

$$d = K_1 \sqrt{\frac{T}{\gamma}} \quad \dots \dots \dots (9)$$

где $K_1 = 1.92 \times 10^{-8}$.

Из уравнения (4) следует, что скрытая теплота парообразования зависит от величины, свободной поверхности уменьшаясь по мере увеличения поверхности. Houllévigüe¹⁾ указывает на зависимость скрытой теплоты парообразования от формы поверхности.

Резюме 1) Выведена зависимость между скрытой теплотой парообразования и поверхностной энергией. 2) Определены размеры молекул считая парообразование как увеличение степени дислережности вещества и согласно Langumir'у, рассматривая поверхностный слой жидкости как один ряд молекул и поверхностное натяжение как силы притяжения молекул в поверхностном слое. 3) Применено правило Trouton'a для определения размера молекул при точке кипения.

В заключение считаю приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. А. В. Шубникову и проф. А. Е. Маковецкому за интерес к работе и ценные указания.

¹⁾ Houllévigüe. J. de Phys (3) 5 p. 159, 1896.

The Determination of diameter of molecules by surface tension method.

By Serg. Mokrushin.

The relation between the surface energy and the internal molecular heat of evaporation is deduced, assuming that the process of evaporation consists in the increasing of the free surface of molecules. The following equation is obtained:

$$\gamma S = \lambda_i \dots \dots \dots (1)$$

where γ —signifies surface tension (energy) $\left(\frac{\text{ergs}}{\text{cm}^2}\right)$ S —the free surface of the molecules = $N\pi d^2$ where N is Avogadro number (68.5×10^{22}) and πd^2 is the surface of a molecule. λ_i —the molecular evaporation heat of liquid (ergs) Equation (1) therefore becomes

$$\gamma N \pi d^2 = \lambda_i \dots \dots \dots (2)$$

and

$$d = \sqrt{\frac{\lambda_i}{\pi N \cdot \gamma}} \quad \text{or} \quad d = K \sqrt{\frac{\lambda_i}{\gamma}} \dots \dots \dots (3)$$

where $K = 4.41 \times 10^{-9}$. Using the Trouton rule $\left(\frac{Q}{T_{B.P.}} = 21\right)$ where Q —the molecular total latent heat of evaporation and $T_{B.P.}$ —the absolute temperature of the boiling point, the equation (3) devines:

$$d = K \sqrt{\frac{19 T_{B.P.}}{\gamma}} \quad \text{or} \quad d = K_1 \sqrt{\frac{T_{B.P.}}{\gamma}} \quad \text{where } K_1 = 1.92 \times 10^{-8}.$$

According to these equations a some diameters for different molecules are calculated; thus for water: $d = 5.12 \times 10^{-8}$ cm.

In conclusion the author express his gratitude to Prof. A. V. Shoubnikoff and Prof. A. E. Makovetzky for their kind interest and valuable informations.

Physical Chemical Laboratory
Ural-University

Ekaterinbourg may 5. 1923.

